



PATENT
Customer No. 22,852
Attorney Docket No. 05725.1345-00000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)	
)	
Stéphane SABELLE et al.)	
)	
Application No.: 10/807,162)	Group Art Unit: 1751
)	
Filed: March 24, 2004)	Examiner: Unassigned
)	
For: PARA-PHENYLENEDIAMINE)	
DERIVATIVES COMPRISING A CYCLIC)	
DIAZA GROUP SUBSTITUTED WITH A)	
CATIONIC RADICAL, AND USE OF)	
THESE DERIVATIVES FOR DYEING)	
KERATIN FIBERS)	

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 0303548, filed March 24, 2003, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 0303548.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:


Thalia V. Warnement
Reg. No. 39,064

Dated: December 6, 2004



THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 24 MARS 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0303548 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 24 MARS 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Murielle FEVRIER - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA03087/			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de paraphénylènediamine à groupement cyclique diaza substitué par un radical cationique et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 24 MARS 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0303548 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			OA03087/		
6 MANDATAIRE					
Nom			FEVRIER		
Prénom			Murielle		
Cabinet ou Société			L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle			
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.47.56.84.50		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Murielle FEVRIER 24 Mars 2003			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO		

**DERIVES DE PARAPHÉNYLENIAMIAMI A GROUPEMENT CYCLIQUE
DIAZA SUBSTITUE PAR UN RADICAL CATIONIQUE ET UTILISATION DE CES
DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES**

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de paraphénylènediamine à
5 groupement cyclique diaza substitué par un radical cationique, les compositions
tinctoriales les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir
de ces compositions.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant
10 d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-
aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de
diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines,
des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-
dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de
15 colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou
faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance
par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces
20 derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-
aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que
par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de
pyrazolo[3,2-c]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés
de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés
25 d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et
des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation,
doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans
30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans
l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière,
intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la para-toluènediamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la para-toluènediamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs.

Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de paraphénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres kératiniques afin de remplacer la para-phénylènediamine. Par exemple, le brevet US 5,851,237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique. Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy.

La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de paraphénylènediamine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés.

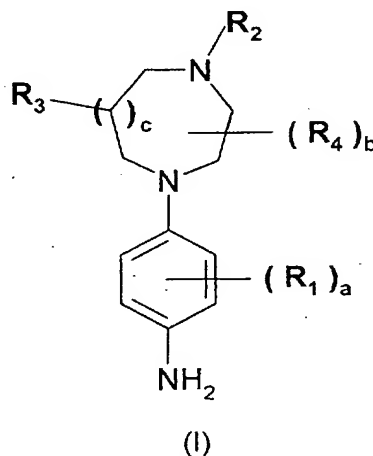
Le document DE 19707545 décrit l'utilisation de composés paraphénylènediamine dont un des groupes amino forme un diazacycloheptane pour la teinture des fibres kératiniques.

Cependant, ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou

avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure. En particulier, le but de l'invention est de fournir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions tinctoriales les contenant ne dégradent pas les fibres kératiniques tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives et particulièrement résistantes.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet un dérivé de paraphénylènediamine substitué par un groupement cyclique diaza de formule (I) et ainsi que les sels d'addition correspondants



dans laquelle

- a est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque a est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_1 peuvent être identiques ou différents,
- b est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque b est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_4 peuvent être identiques ou différents,
- c est 0 ou 1,
- R_1 représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8 , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO_2 ; un radical onium Z ; le radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,

- R_2 représente un radical onium Z ou un radical $-C=NR_{11}-NR_{12}R_{13}$ dans lequel R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 ,
- R_3 représente
 - 5 - un radical alkyle ;
 - un radical alcényle ;
 - un radical alcynyle ;
 - un radical hydroxy ;
 - un radical hydroxyalkyle ;
 - 10 - un radical alcoxy ;
 - un radical alcoxyalkyle ;
 - un radical alkylcarbonyle ;
 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
 - un radical amino,
 - 15 - un radical monoalkylamino ou dialkylamino ;
 - un radical amino alkyle ;
 - un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle ou hydroxyalkyle ;
 - un radical hydroxy et amino alkyle ;
 - 20 - un radical carboxyle ;
 - un radical carboxyalkyle ;
 - un radical carbamoyle ;
 - un radical carbamoylalkyle ;
 - un radical alkoxycarbonyle ;
 - 25 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle ;
- R_4 représente
 - un radical alkyle
 - 30 - un radical alcényle ;
 - un radical alcynyle ;
 - un radical hydroxyalkyle ;

- un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle ;
- 5 - un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstitué par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy et amino alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- 10 - un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle.

15 L'invention a aussi pour objet les dérivés nitro de formule (II) entrant dans la synthèse des dérivés de formule (I) de la présente invention.

Un autre objet de l'invention est une composition tinctoriale contenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

20 L'invention a aussi pour objet l'utilisation de cette composition pour la teinture de fibres kératiniques et le procédé de teinture de fibres kératiniques, en particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration des fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective et tenace.

25 Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée saturée ou insaturée ne contenant pas de structure cyclique aromatique.

On entend par le terme "onium" un radical quaternaire d'une base azotée.

30 Les composés de formule (I) sont des para-phénylènediamines dont une amine est comprise dans un cycle de type 1,4-diazacycloheptane, cycle aussi appelé

dans la littérature 1,4-diazépàne, ou dont une amine est comprise dans un cycle de type 1,4-diazacyclohexane aussi appelé dans la littérature 1,4-pipérazine.

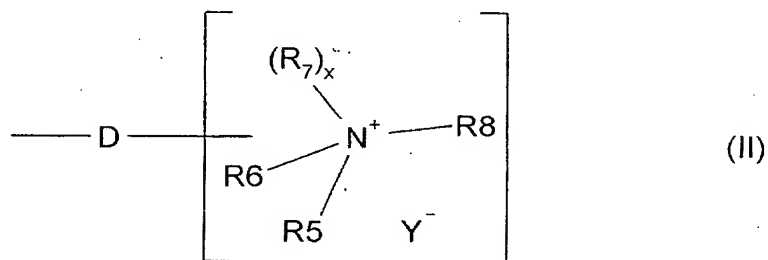
Dans la formule (I) ci-dessus, R_1 peut être choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxyalkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , un radical carboxyalkyle en C_1-C_4 .

A titre d'exemple, on peut citer pour R_1 un atome de chlore, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

Selon un mode de réalisation particulier, R_1 peut être choisi parmi le chlore, le brome, un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , hydroxyalcoxy en C_1-C_4 . R_1 est alors de préférence choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

Selon un mode de réalisation particulier, a est égal à 0 ou 1, de préférence 0.

Selon un mode de réalisation particulier, R_2 représente le radical onium Z correspondant à la formule (II)



dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;

- R_8 , R_5 et R_6 , pris séparément, représentent un radical alkyle en C_1-C_{15} ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical ammonium quaternaire ;
- R_8 , R_5 et R_6 ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle pouvant être substitué par un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ;
- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;
- x est 0 ou 1,
 - lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_5 , R_6 et R_8
 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_5 , R_6 et R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7 chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;
- Y^- est un contre-ion.

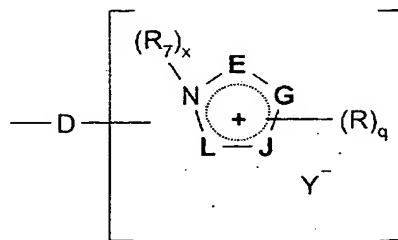
Selon ce mode de réalisation, x est de préférence égal à 0, et R₅, R₆ et R₈ sont séparément choisis parmi un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₄, un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆,
 5 ou R₈ avec R₅ forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical
 10 carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

Selon un autre mode de réalisation, x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical
 15 polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle
 20 en C₁-C₆; R₈ avec R₅ ensemble forment un cycle azétidine pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle
 25 en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

A titre d'exemple préféré selon ce mode de réalisation, R₂ est un radical trialkylammoniumalkyle, l'alkyle reliant R₂ au cycle pouvant être substitué par un ou
 30 plusieurs groupements hydroxy.

De préférence, D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et pouvant contenir un groupe carbonyle.

Selon un second mode de réalisation, R_2 représente un radical onium Z correspondant à la formule (III)



(III)

dans laquelle

- 5 • D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;
- 10 • les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- q est un nombre entier compris entre 1 et 4;
- 15 • R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C_1-C_6),
- 20 alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ou un radical ammonium quaternaire ;
- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ;
- 25 un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyl ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical

carbamoylealkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylealkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical ammonium quaternaire ;

- x est 0 ou 1

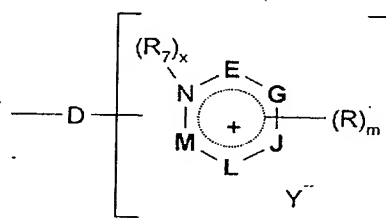
- lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- Y^- est un contre-ion.

Selon ce mode de réalisation, les sommets E, G, J et L forment de préférence un cycle pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique. De préférence, les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique.

Lorsque x est égal à 0, D est de préférence une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et/ou contenir une fonction carbonyle.

Selon un troisième mode de réalisation, R_2 représente un radical onium Z correspondant à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles ;

- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- **m** est un nombre entier compris entre 1 et 5;
- 5 • **R**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical
- 10 amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl, un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical amonium quaternaire ,
- **R₇** représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ;
- 15 un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyl ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical
- 20 trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ;
- 25 un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical ammonium quaternaire ;
- **x** est 0 ou 1
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- 30 • **Y** représente un contre ion.

Dans ce mode opératoire, les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment de préférence un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques.



De préférence, lorsque x est égal à 0 alors R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-

5 substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 .

De préférence, lorsque x est égal à 1, R_7 est choisi parmi un radical alkyle

10 en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en

15 C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-

20 substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle.

De préférence, R est choisi parmi un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles pouvant être substitués et R_7 est un radical alkyle pouvant être substitué.

Selon un mode de réalisation particulier, R est choisi parmi l'hydrogène ; un

25 radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle, un radical carbamoyle. A titre d'exemple, on peut citer pour R l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical méthyle ; le radical amino ; le radical hydroxyméthyle ; le radical aminométhyle, de préférence l'hydrogène.

30 Dans la formule (I) ci-dessus, R_4 est de préférence choisi parmi l'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ;

De préférence, lorsque x est égal à 0 alors R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 .

De préférence, lorsque x est égal à 1, R_7 est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle.

De préférence, R est choisi parmi un atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles pouvant être substitués et R_7 est un radical alkyle pouvant être substitué.

Selon un mode de réalisation particulier, R est choisi parmi l'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle, un radical carbamoyle. A titre d'exemple, on peut citer pour R l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical méthyle ; le radical amino ; le radical hydroxyméthyle ; le radical aminométhyle, de préférence l'hydrogène.

de préférence, best égal à 0 ou
 Dans la formule (I) ci-dessus, R_4 est ~~de préférence~~ choisi parmi ~~l'hydrogène~~ ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ;

un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle, de préférence l'hydrogène.

- Dans la formule (I) ci-dessus, R_3 est de préférence choisi parmi l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical amino ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle, de préférence l'hydrogène.

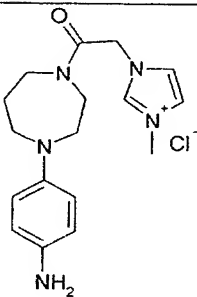
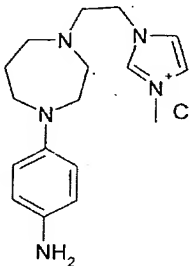
Le carbone substitué par R_3 ou par R_4 , peut être de configuration (R) et/ou (S).

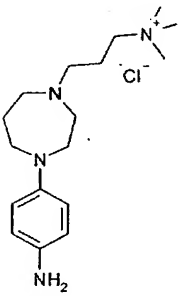
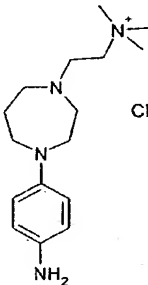
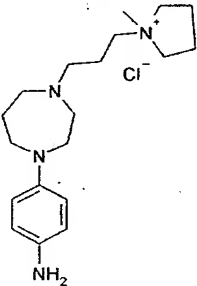
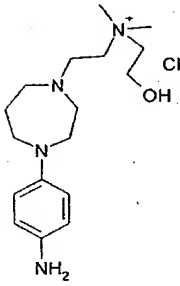
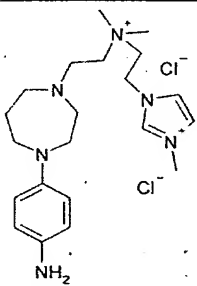
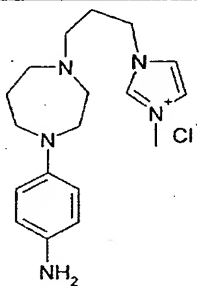
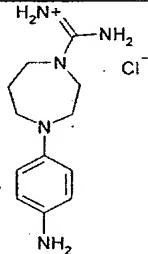
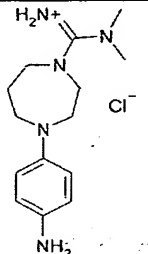
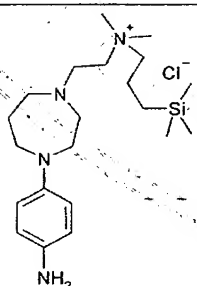
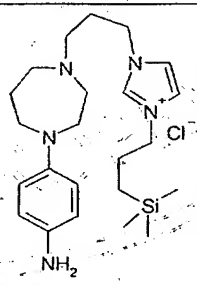
- Les contre ions Y^- sont par exemple choisis parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, un acétate, un tartrate ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate.

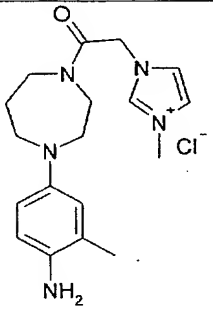
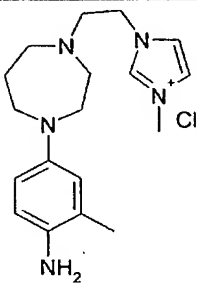
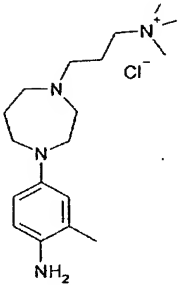
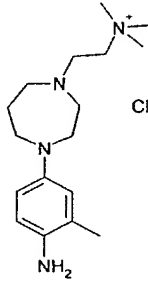
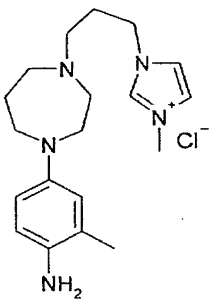
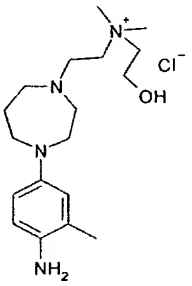
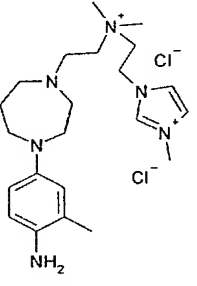
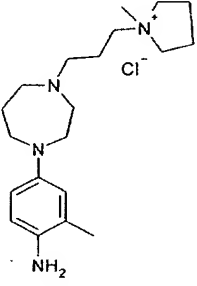
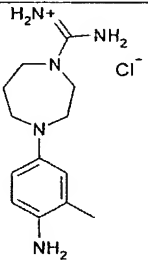
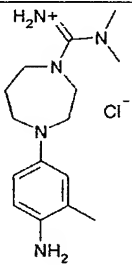
- Selon un mode de réalisation particulier, R_2 est un radical $-C=NR_{11}-NR_{12}R_{13}$, R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent indépendamment un hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un radical hydroxyalkyle en C_1 - C_4 . De préférence, R_{11} est un hydrogène, R_{12} et R_{13} sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical méthyle. Ce radical est aussi appelé dans la littérature radical guanidine.

Le pKa du radical guanidine R_2 est en général tel que ce substituant est présent sous forme cationique ($=NR_{13}H^+$) dans les conditions classiques de teinture des fibres kératiniques par oxydation.

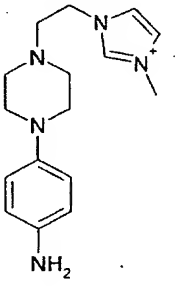
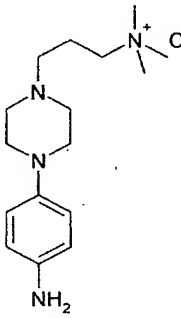
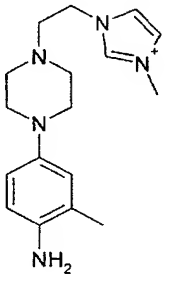
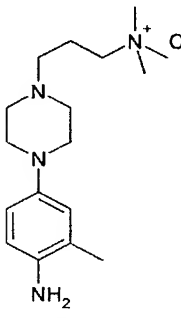
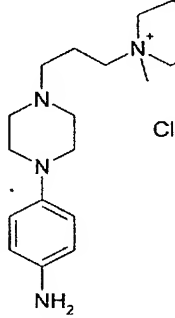
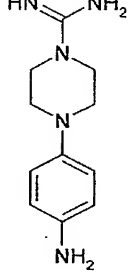
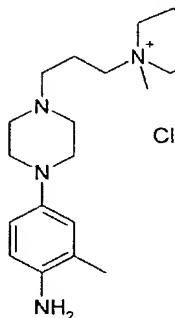
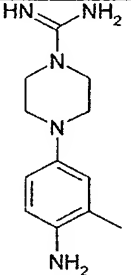
- A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

formule	Nomenclature	formule	nomenclature
	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure

	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- 1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- (2-hydroxy-éthyl)-diméthyl- ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl(éthyl-2--méthyl- 3H-imidazol-1-ium chlorure)- ammonium; chlorure		3-[2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl]-1- méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
	4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépane-1- carboxamidine		4-(4-Amino-phényl)-N,N- diméthyl-[1,4]diazépane-1- carboxamidine
	{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl-(3-triméthylsilanyl- propyl)-ammonium ; chlorure		3-[2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl]-1- (3-triméthylsilanyl-propyl)-3H- imidazol-1-ium ; chlorure

	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl(éthyl-2--méthyl-3H-imidazol-1-ium chlorure) -ammonium; chlorure		1-{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium ; chlorure
	4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépane-1-carboxamidine		4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazépane-1-carboxamidine

	<p>3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure</p>		<p>3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-ium ; chlorure</p>
	<p>{3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure</p>		<p>{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure</p>
	<p>3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure</p>		<p>{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure</p>
	<p>3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pipérazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure</p>		<p>3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pipérazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure</p>

	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-pipérazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-phényl)-pipérazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pipérazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pipérazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)-pipérazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-phényl)-piperazine-1-carboxamidine
	1-{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-pipérazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazine-1-carboxamidine

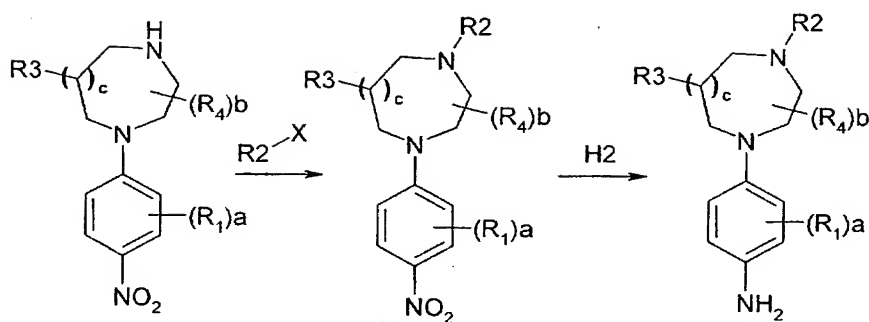
De préférence, les dérivés de formule (I) sont choisis parmi :

-3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure

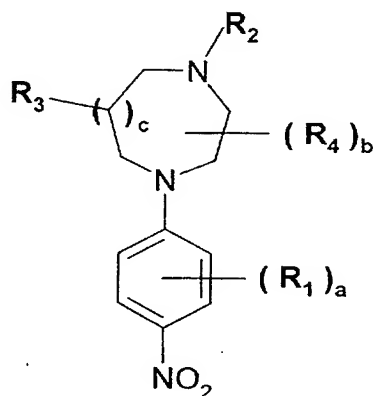
- 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;
chlorure
- {3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
- {2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
- 5 -1-{3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure
- {2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-
ammonium ; chlorure
- 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;
chlorure
- 10 -4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépane-1-carboxamidine
- 4-(4-Amino-phényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazépane-1-carboxamidine
- {3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium;
chlorure
- 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;
chlorure
- 15 -{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium;
chlorure
- 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-pipérazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
- {3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
- 20 -1-{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure
- 4-(4-Amino-phényl)-piperazine-1-carboxamidine

Les dérivés de formule (I) peuvent être obtenus par exemple à partir des synthèses décrites dans la demande de brevet FR 2 828 488.

- Les dérivés cationiques peuvent être obtenus par la voie de synthèse
25 suivante :



La présente invention a aussi pour objet, les dérivés nitro utiles dans la synthèse des dérivés de formule (I). Ces dérivés nitro correspondent à la formule (I') suivante



5

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , a , b et c sont tels que définis précédemment.

La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un milieu approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les cheveux humains, à titre de base d'oxydation un dérivé de formule (I) tel que défini précédemment.

10

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

15

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- β -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' α -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation autres que celles décrites précédemment. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies parmi les paraphénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl

paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-
 5 diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl paraphénylènediamine, le 2- β -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine,
 10 la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-
 diamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le
 15 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-
 (β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-
 aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-
 aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl)
 20 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl)
 éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-
 aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-
 25 hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol,
 le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -
 hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition
 avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino
 30 phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétylcarbamoyl
 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les

citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un
5 ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est
10 généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol,
15 le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de
préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids
20 environ.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques,
25 non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones
30 volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne
5 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement
10 utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique,
15 l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R_a, R_b, R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

25 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique
30 sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment,

et on révèle la couleur à l'aide d'un agent oxydant. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration.

Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampoing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme une composition oxydante. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer
5 sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

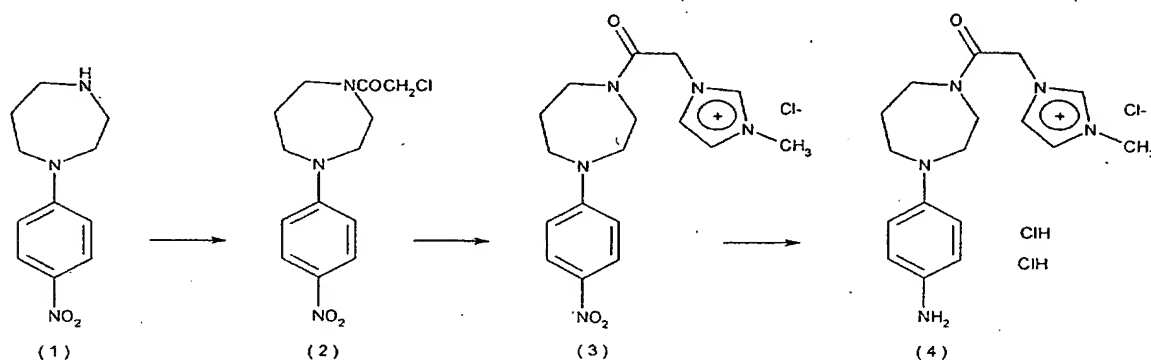
A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du
10 mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation du 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure ; dichlorhydrate (4)

5



10 **1^{ère} étape : synthèse du 2-chloro-1-[4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanone (2)**

Dans un réacteur, sont mélangés 22,1g (0,1mole) de 1-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépane, 8,3g (0,06mole) de carbonate de potassium et 120 ml de diméthylformamide . A cette
 15 suspension agitée, sont ajoutés 8,3 ml (0,11mole) de chlorure de chloracétyle en maintenant la température entre 15 et 25°C. Après une agitation pendant une dizaine d'heures à température ambiante, 400g d'eau glacée légèrement chlorhydrique sont ajoutés au mélange : une gomme jaune cristallise. Après essorage, lavage à l'eau et séchage sous vide sur anhydride phosphorique, 22,4g de cristaux jaunes sont obtenus
 20 (rendement = 75%).

RMN¹H (400 MHz, DMSO D6) : 1,83 (m), 1,9 (m), 3,37 (t), 3,47 (t), 3,67 (m), 3,85 (t), 4,28 (s), 4,36 (s), 6,9 (m) 8,04 (m)

25

2^{ème} étape : synthèse du 3-méthyl-1-{2-[4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-3H-imidazol-1-ium; chlorure (3)

Sous agitation, un mélange de 19,95g (0,067mole) de 2-chloro-1-[4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthanone obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 11,5 g
 30 (0,14mole) de 1-méthyl-1H-imidazole dans 40 ml d'isobutanol sont chauffés au reflux

pendant 1 heure 30. Après cristallisation à froid, un précipité de cristaux jaunes est obtenu. Ce précipité est ensuite lavé à l'isobutanol puis à l'éther éthylique et séché à 40°C sous vide et sur anhydride phosphorique.

Après recristallisation de 65ml d'éthanol au reflux, 14,0 g d'un composé cristallisé jaune sont obtenus (rendement = 55%).

RMN¹H (400 MHz, DMSO, D6) : 1,85-2 (2m, 2H), 3,37-3,5 (2m, 2H), 3,72-3,89-3,95 (2m + 2s, 9H), 5,385-5,389 (2s, 2H), 6,93 (2m, 2H), 7,61 (2dd, 1H), 7,68 (2dd, 1H), 8,05 (2m, 2H), 9,08-9,1 (2dd, 1H)

3^{ème} étape : synthèse du 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um, chlorure, dichlorhydrate (4)

Dans un hydrogénéateur d'un litre sont placés 13,1 g (0,0345 mole) de 3-méthyl-1-{2-[4-(4-nitro-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-3H-imidazol-1-ium, chlorure, obtenu à l'étape précédente, 3 g de palladium sur charbon (contenant 50% d'eau), 400ml d'éthanol à 96 et 150 ml d'eau.

La réduction est effectuée en deux heures sous une pression d'hydrogène d'environ cinq bars et à une température de 70°C. Après filtration du catalyseur sous azote, de l'acide chlorhydrique aqueux est coulé sur le mélange.

Après évaporation du filtrat sous pression réduite, recristallisation du mélange au reflux d'éthanol, acide chlorhydrique et eau et séchage à 40°C sous vide et sur potasse, 15,9g (rendement = 75%) de cristaux blancs sont obtenus.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₇H₂₆N₅OCl₃ + H₂O + CH₃CH₂OH est :

	C%	H%	N%	O%	Cl%
Calculé :	48,87	7,04	14,38	9,86	21,85
Trouvé :	46,82	6,89	14,42	9,41	22,39

Les spectres RMN ¹³C et RMN ¹H sont en accord avec la structure attendue.

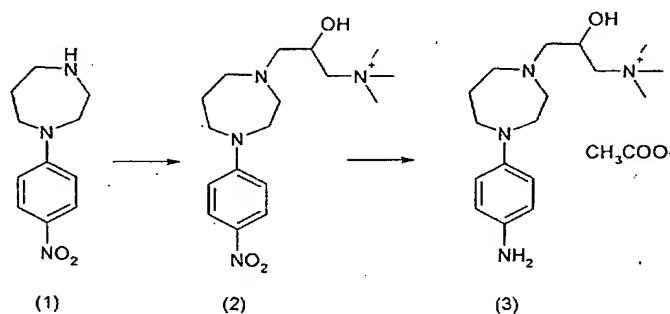
RMN ¹H (400 MHz, D₂O) : 2,21-2,47 (2m, 2H), 3,78-3,89 (m, 4H), 3,97-4,09 (m + s, 7H), 5,27-5,42 (2 H), 7,33-7,72 (m, 6H), 8,71-8,8 (2s, 1 H)

RMN ¹³C (D₂O) : 23,25 ; 24,32 ; 35,89 ; 41,77 ; 43,44 ; 44,96 ; 45,42 ; 50,17 ; 53,98 ; 55,94 ; 54,59 ; 56,5 ; 118,25 ; 120,69 ; 123,1 ; 123,27 ; 123,55 ; 123,68 ; 124,9 ; 124,99 ; 125,53 ; 128,71 ; 137 ; 143,6 ; 144,8 ; 166,16 ; 166,74

Le spectre de masse montre que le cation attendu, $C_{17}H_{24}N_5O^+$, est principalement détecté à $m/z=314$ en ES^+ .

5

Exemple 2 : 2-hydroxy-N,N,N-triméthyl-3-[4-(4-aminophényl)-1,4-diazépan-1-yl]propan-1-aminium acétate (3)



10

Synthèse du 2-hydroxy-N,N,N-triméthyl-3-[4-(4-nitrophényl)-1,4-diazépan-1-yl]propan-1-aminium acetate (2)

Dans un tricol, on introduit 1.1 g de 1-(4-nitrophényl)-1,4-diazépane (0,005 mole), 3 ml de DMF et 0.76g (0,00448mole)de glycidyltriméthylamonium. Le mélange est chauffé à 105° pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 50ml d'acétate d'éthyle. Après trituration de la gomme et élimination de l'acétate d'éthyle, on reprend le produit dans l'eau, extrait au butanol et concentre la phase aqueuse. Un échantillon est purifié par HPLC préparative.

20

RMN 1H (DMSO d_6 , 200 MHz, ppm) conforme au produit attendu :

8,03 (d, 2H) ; 6,84 (d, 2H) ; 4,25(m, 1H) ; 3,23-3,67 (m, 8H) ; 3,095 (s, 9H) ; 2,823 (m, 2H) ; 2,5-2,615 (m, 2H) ; 1,83 (m, 2H) ; 1,69 (s, 3H)

25

Masse ESI^+ : $m/z=337[M^+]$

Synthèse du 2-hydroxy-N,N,N-triméthyl-3-[4-(4-aminophényl)-1,4-diazépan-1-yl]propan-1-aminium acetate (3)

30

Après réduction au zinc/ acide acétique, on obtient le 2-hydroxy-N,N,N-triméthyl-3-[4-(4-aminophényl)-1,4-diazépan-1-yl]propan-1-aminium acétate

Masse ESI+ : m /z=307[M+]

5

EXEMPLES de teinture

EXEMPLES 1 A 7 : Teinture en milieu alcalin à partir du 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure ; dichlorhydrate

15 Les compositions tinctoriales suivantes ont été préparées :

[illegible]

(*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
NH ₄ Cl	4,32 g
Ammoniaque à 20% de NH ₃	2,94 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pause, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4	5
Nuance observée	Bleu	Violet bleu	Violet rouge chromatique	Bleu	Violet Bleu

10

Exemples	6	7
Nuance observée	Violet rouge chromatique	Violet gris

15

EXEMPLES 8 A 16 : Teinture en milieu acide à partir du 3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ; chlorure ; dichlorhydrate

Les compositions tinctoriales suivantes ont été préparées :

Exemples	8	9	10	11
3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure ; dichlorhydrate (base)	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10^{-3} mole			
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)		10^{-3} mole		
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)			10^{-3} mole	
2-Amino-pyridin-3-ol (coupleur)				10^{-3} mole
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

Exemples	12	13	14	15	16
2-hydroxy-N,N,N-triméthyl-3-[4-(4-aminophényl)-1,4-diazépan-1-yl]propan-1-aminium acetate (Base)	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole	10^{-3} mole
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10^{-3} mole	-	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10^{-3} mole	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	10^{-3} mole	-	-
2-Amino-pyridin-3-ol (coupleur)	-	-	-	10^{-3} mole	
6-Hydroxy-1-H-indole (coupleur)	-	-	-	-	10^{-3} mole
Support de teinture (2)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23 g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène-triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40%	0,48 g M.A
Alkyl en C ₈ -C ₁₀ polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6 g M.A
Alcool benzylique	2,0 g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na ₂ HPO ₄	0,28 g
KH ₂ PO ₄	0,46 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

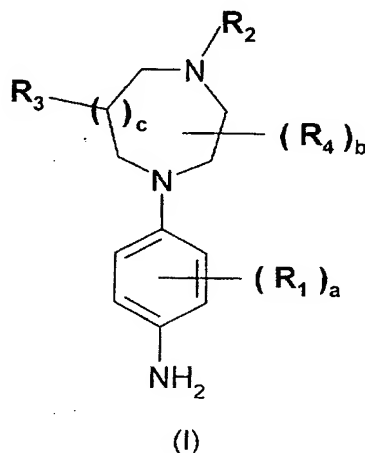
Exemples	8	9	10	11
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Violet	Violet gris

10

Exemples	12	13	14	15	16
Nuance observée	Bleu	Violet	Violet brun	Gris brun	Gris brun

REVENDECATIONS

1. Dérivé de paraphénylènediamine substitué par un groupement cyclique diaza de formule (I) ainsi que les sels d'addition correspondant

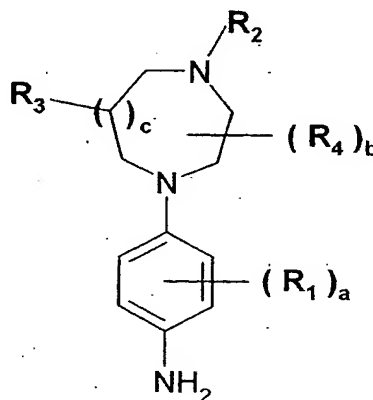


dans laquelle

- **a** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque **a** est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_1 peuvent être identiques ou différents,
- 10 • **b** est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque **b** est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R_4 peuvent être identiques ou différents,
- **c** est 0 ou 1,
- R_1 représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_8 , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone
- 15 pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO_2 ; un radical onium Z ; le radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ,
- R_2 représente un radical onium Z ou un radical $-C=NR_{11}-NR_{12}R_{13}$ dans lequel R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent un hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical
- 20 hydroxyalkyle en C_1-C_4 ,
- R_3 représente
 - un radical alkyle ;
 - un radical alcényle ;
 - un radical alcynyle ;
 - 25 - un radical hydroxy ;

REVENDECATIONS

1. Dérivé de paraphénylènediamine substitué par un groupement cyclique diaza de formule (I) ainsi que les sels d'addition correspondant



(I)

dans laquelle

- a est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque a est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R₁ peuvent être identiques ou différents,
- 10 • b est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque b est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R₄ peuvent être identiques ou différents,
- c est 0 ou 1,
- R₁ représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₈, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre ou un groupement SO₂ ; un radical onium Z ; le radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso,
- 15 • R₂ représente un radical onium Z ou un radical -C=NR₁₁-NR₁₂R₁₃ dans lequel R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄,
- 20 • R₃ représente
 - un radical alkyle ;
 - un radical alcényle ;
 - un radical alcynyle ;
 - 25 - un radical hydroxy ;

- un radical hydroxyalkyle ;
- un radical alcoxy ;
- un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- 5 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical amino,
- un radical monoalkylamino ou dialkylamino ;
- un radical amino alkyle ;
- un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle,
- 10 acétyle ou hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy et amino alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- 15 - un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle ;
- 20 • **R₄** représente
- un radical alkyle
- un radical alcényle ;
- un radical alcynyle ;
- un radical hydroxyalkyle ;
- 25 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle ;
- un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle,
- 30 acétyle, hydroxyalkyle ;
- un radical hydroxy et amino alkyle ;
- un radical carboxyle ;

- un radical hydroxyalkyle ;
- un radical alcoxy ;
- un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- 5 - un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical amino ;
- un radical monoalkylamino ou dialkylamino ;
- un radical amino alkyle ;
- un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle ou hydroxyalkyle ;
- 10 - un radical hydroxy et amino alkyle ;
- un radical carboxyle ;
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- 15 - un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxycarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle ;
- 20 • R_4 représente
 - un radical alkyle
 - un radical alcényle ;
 - un radical alcynyle ;
 - un radical hydroxyalkyle ;
- 25 - un radical alcoxyalkyle ;
- un radical alkylcarbonyle ;
- un radical hydroxyalcoxyalkyle ;
- un radical aminoalkyle ;
- un radical aminoalkyle dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle, acétyle, hydroxyalkyle ;
- 30 - un radical hydroxy et amino alkyle ;
- un radical carboxyle ;

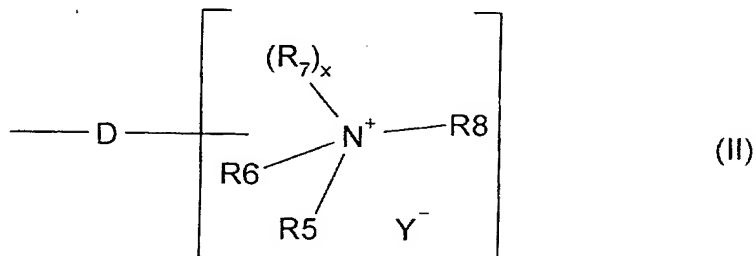
- un radical carboxyalkyle ;
- un radical carbamoyle ;
- un radical carbamoylalkyle ;
- un radical alkoxy-carbonyl ;
- 5 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyl ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle.

2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels R_1 est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxyalkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alkoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , un radical carboxyalkyle en C_1-C_4 .

3. Dérivés selon la revendication 2 dans lesquels R_1 est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropoxy, 2-hydroxyéthoxy.

4. Dérivés selon la revendication 1, 2 ou 3 dans lesquels a est égal à 0 ou 1.

5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R_2 représente le radical onium Z correspondant à la formule (II)



dans laquelle

- 20 - D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;
- R_8 , R_5 et R_6 , pris séparément, représentent un radical alkyle en C_1-C_{15} ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alkoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical
- 25

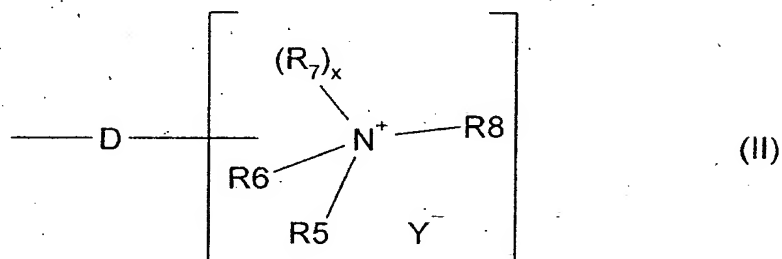
- un radical carboxyalkyle ;
 - un radical carbamoyle ;
 - un radical carbamoylalkyle ;
 - un radical alkoxy-carbonyle ;
- 5 - un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonyle ;
- un radical mono- ou dialkyl- aminocarbonylalkyle.

2. Dérivés selon la revendication 1 dans lesquels R_1 est choisi parmi un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxyalkyle en C_1-C_4 , un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 , un radical alcoxy en C_1-C_4 , un radical hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , un radical carboxyalkyle en C_1-C_4 .

3. Dérivés selon la revendication 2 dans lesquels R_1 est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

4. Dérivés selon la revendication 1, 2 ou 3 dans lesquels a est égal à 0 ou 1.

15 5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R_2 représente le radical onium Z correspondant à la formule (II)



dans laquelle

- 20 - D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;
- R_8 , R_5 et R_6 , pris séparément, représentent un radical alkyle en C_1-C_{15} ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle; un radical benzyle; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical
- 25

aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical ammonium quaternaire ;

5 - R_8 , R_5 et R_6 ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont
rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou
plusieurs hétéroatomes, le cycle pouvant être substitué par un radical hydroxyle, un
radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical
polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-
10 C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical
alkyl(C_1-C_6)carbonyl, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un
radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ;

- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un
radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical
aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-
15 substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyle ou alkyl(C_1-
 C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ;
un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un
radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un
radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6
20 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-
 C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x est 0 ou 1,

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant
les radicaux R_5 , R_6 et R_8

25 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_5 , R_6 et R_8 forment conjointement
avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7
chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;

- Y^- est un contre-ion.

6. Dérivés selon la revendication 5 dans lesquels x est égal à 0, et R_5 , R_6 et
30 R_8 séparément sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical
monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical alcoxy(C_1-
 C_6)alkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-

aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyle en C_1-C_4 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical ammonium quaternaire ;

- 5 - R_8 , R_5 et R_6 ensemble, deux à deux, forment, avec l'atome d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle saturé carboné à 4, 5, 6 ou 7 chaînons pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, le cycle pouvant être substitué par un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical
- 10 alkyl(C_1-C_6)carbonyle, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di-
- 15 substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6
- 20 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

- x est 0 ou 1,

- lorsque $x = 0$, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_5 , R_6 et R_8
- 25 - lorsque $x = 1$, alors deux des radicaux R_5 , R_6 et R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 4, 5, 6 ou 7 chaînons et D est lié à un atome de carbone du cycle saturé ;

- Y est un contre-ion.

6. Dérivés selon la revendication 5 dans lesquels x est égal à 0, et R_5 , R_6 et
- 30 R_8 séparément sont choisis parmi un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_4 , un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-

C₆)silanealkyle en C₁-C₆, ou R₈ avec R₅ forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

7. Dérivés selon la revendication 6 dans lesquels x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆; R₈ avec R₅ ensemble forment un cycle azétidine pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lesquels R₂ est un radical trialkylammoniumalkyle, l'alkyle reliant R₂ au cycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

9. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lesquels D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et/ou contenir un groupe carbonyle.

10. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R₂ représente un radical onium Z correspondant à la formule (III)

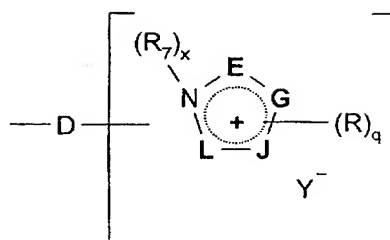
C₆)silanealkyle en C₁-C₆, ou R₈ avec R₅ forment ensemble un cycle azétidine, pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

7. Dérivés selon la revendication 5 dans lesquels x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆; R₈ avec R₅ ensemble forment un cycle azétidine pyrrolidine, pipéridine, pipérazine, morpholine, R₆ étant choisi dans ce cas parmi un radical alkyle en C₁-C₆; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylalkyle en C₁-C₆.

8. Dérivés selon ~~l'une quelconque des revendications 1 à 7~~ ^{la revendication 5} dans lesquels R₂ est un radical trialkylammoniumalkyle, l'alkyle reliant R₂ au cycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy.

9. Dérivés selon ~~l'une quelconque des revendications 1 à 8~~ ^{la revendication 5} dans lesquels D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et/ou contenir un groupe carbonyle.

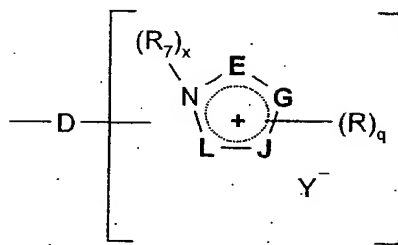
10. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R₂ représente un radical onium Z correspondant à la formule (III)



(III)

dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;
- les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- q est un nombre entier compris entre 1 et 4 ;
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyl, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyl en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyl, alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ou un radical ammonium quaternaire ;
- R_7 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyl, carbamoyl ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyl ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un



(III)

dans laquelle

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles;
- les sommets E, G, J, L, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote pour former un cycle pyrrolique, pyrazolique, imidazolique, triazolique, oxazolique, isooxazolique, thiazolique, isothiazolique,
- q est un nombre entier compris entre 1 et 4 ;
- R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono ou di substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ou un radical ammonium quaternaire ;
- R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un

radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamoylealkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical ammonium quaternaire ;

- x est 0 ou 1

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- Y⁻ est un contre-ion.

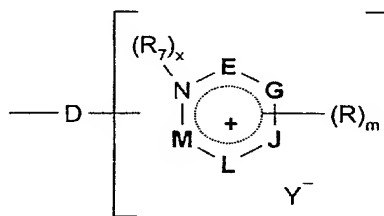
11. Dérivés selon la revendication 10 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

12. Dérivés selon la revendication 11 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique.

13. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lesquels x est égal à 0, D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et/ou contenir une fonction carbonyle.

14. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des

revendications 1 à 4 dans lesquels R₂ représente un radical onium Z correspondant à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C₁-C₁₄, linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs

radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylealkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical ammonium quaternaire ;

5

- x est 0 ou 1

- lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

10

- Y^- est un contre-ion.

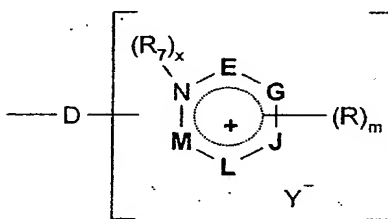
11. Dérivés selon la revendication 10 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

12. Dérivés selon la revendication 11 dans lesquels les sommets E, G, J et L forment un cycle imidazolique.

15

13. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lesquels x est égal à 0, D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène pouvant être substituée et/ou contenir une fonction carbonyle.

14. Dérivés de paraphénylènediamine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels R_2 représente un radical onium Z correspondant à la formule (IV)



(IV)

dans laquelle :

- D est une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C_1-C_{14} , linéaire ou ramifiée pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi un atome d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs

25

radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles ;

- 5 • les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- 10 • **m** est un nombre entier compris entre 1 et 5 ;
- 15 • **R**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical ammonium quaternaire ;
- 20 • **R₇** représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; ; un radical ammonium quaternaire ;
- 25 • **x** est 0 ou 1
- 30 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- 30 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

radicaux hydroxyle ou amino, et pouvant comprendre un ou plusieurs carbonyles

- les sommets E, G, J, L et M identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote et forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques, pyraziniques, triaziniques et pyridaziniques,
- **m** est un nombre entier compris entre 1 et 5 ;
- **R**, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical carbamoyle, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical amino, un radical amino substitué par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical ammonium quaternaire ;
- **R₇** représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 , un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est mono- ou di- substituée par un radical alkyl(C_1-C_6), alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamoylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; ; un radical ammonium quaternaire ;
- **x** est 0 ou 1
 - lorsque $x = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $x = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- Y⁻ représente un contre-ion.

15. Dérivés selon la revendication 14 dans lesquels les sommets E,G,J,L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques.

- 5 **16.** Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 dans lesquels x est égal à 0 et R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un
10 radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆

- 17.** Dérivés selon l'une quelconque des revendications 11 à 16 dans lequel x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical
15 monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un
20 radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di- substitué par
25 un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle.

18. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 17 dans lesquels R est choisi parmi l'atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles pouvant être substitués et R₇ est un radical alkyle pouvant être substitué.

- 19.** Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels
30 R₂ est un radical -C=NR₁₁-NR₁₂R₁₃, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent indépendamment un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- Y représente un contre-ion.

15. Dérivés selon la revendication 14 dans lesquels les sommets E, G, J, L et M avec l'azote du cycle forment un cycle choisi parmi les cycles pyridiniques, pyrimidiniques.

- 5 16. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 dans lesquels x est égal à 0 et R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆.

- 10 17. Dérivés selon l'une quelconque des revendications ^{10 15}~~14~~ à ~~16~~ dans lequel x est égal à 1, R₇ est choisi parmi un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est mono- ou di-substituée par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, un radical carbamoyle ou un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carbamoylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; R est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical carbamoyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical amino, un radical amino mono- ou di-substitué par un radical alkyl(C₁-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamoyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle.

18. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 10 à 17 dans lesquels R est choisi parmi l'atome d'hydrogène ou des radicaux alkyles pouvant être substitués et R₇ est un radical alkyle pouvant être substitué.

19. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels
30 R₂ est un radical -C=NR₁₁-NR₁₂R₁₃, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent indépendamment un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄.

20. Dérivés selon la revendication 19 dans lesquels R_{11} est un hydrogène, R_{12} et R_{13} sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical méthyle.

21. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lesquels R est choisi parmi l'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical amino, un radical hydroxyle .

22. Dérivés selon la revendication 21 dans lesquels R est choisi parmi l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical méthyle ; le radical amino ; le radical hydroxyméthyle ; le radical aminométhyle.

23. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 dans lesquels $b=0$ ou R_4 est choisi parmi un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle.

24. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R_3 est choisi parmi l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical amino ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle.

25. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 dans lesquels le contre ions Y^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, un acétate, un tartrate ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate.

26. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes choisis parmi les composés suivants

	<p>3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure</p>		<p>3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure</p>
--	---	--	---

20. Dérivés selon la revendication 19 dans lesquels R_{11} est un hydrogène, R_{12} et R_{13} sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical méthyle.

21. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 dans lesquels R est choisi parmi l'hydrogène ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle, un radical carbamoyle, un radical amino, un radical hydroxyle.

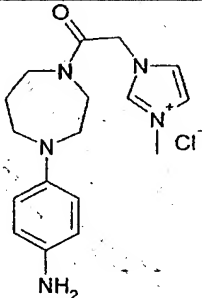
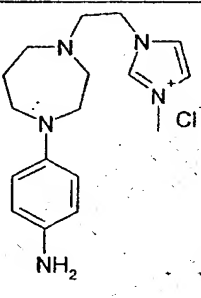
22. Dérivés selon la revendication 21 dans lesquels R est choisi parmi l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical méthyle ; le radical amino ; le radical hydroxyméthyle ; le radical aminométhyle.

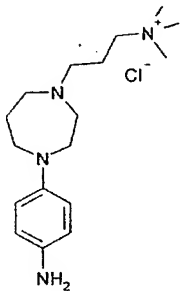
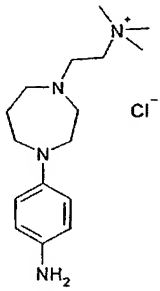
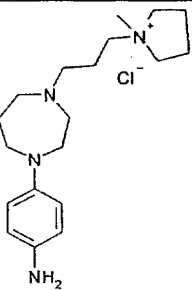
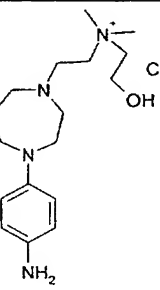
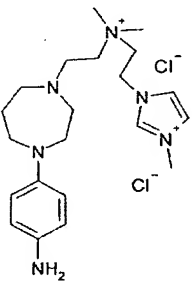
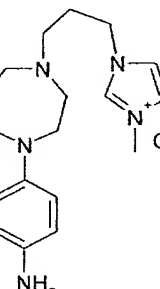
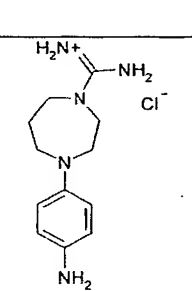
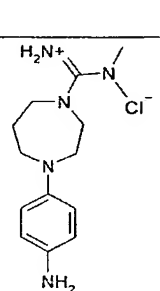
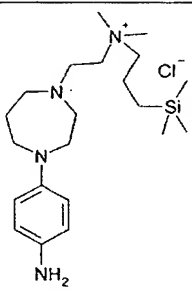
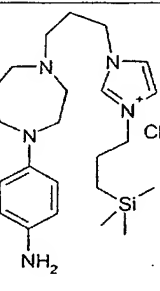
23. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 dans lesquels $b=0$ ou R_4 est choisi parmi un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle.

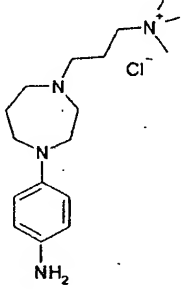
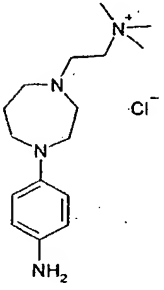
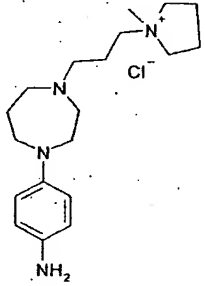
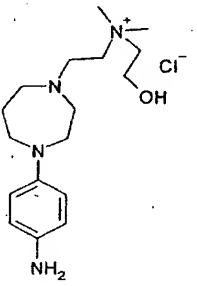
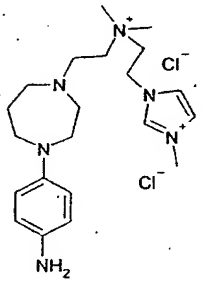
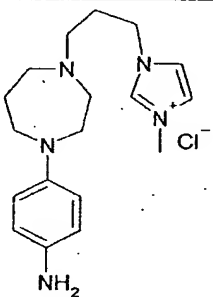
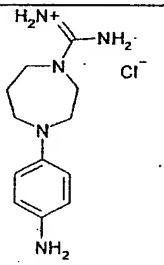
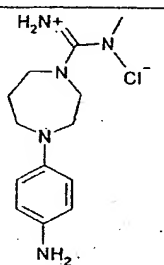
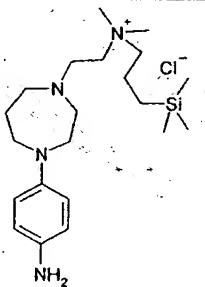
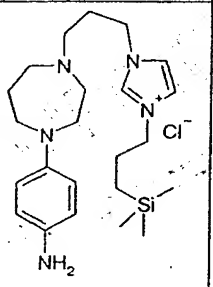
24. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lesquels R_3 est choisi parmi l'hydrogène ; le radical hydroxyle ; le radical amino ; un radical alkyle ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs hydroxy ; un radical alkyle substitué par un ou plusieurs amino ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle.

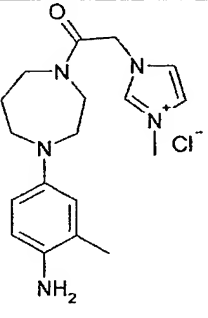
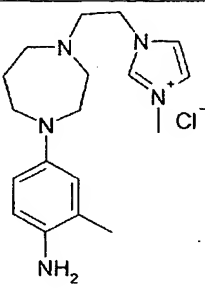
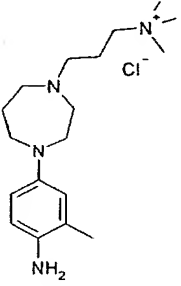
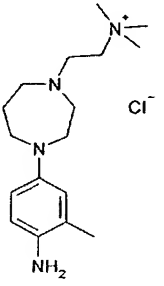
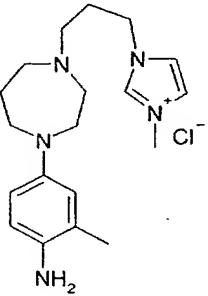
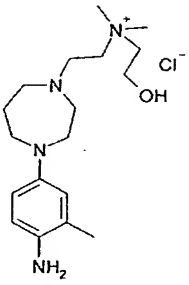
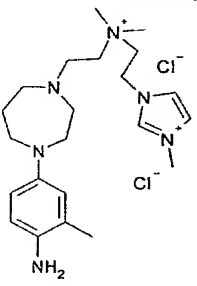
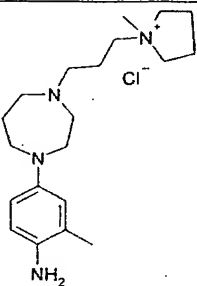
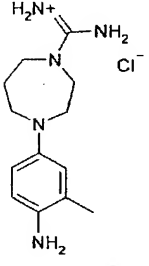
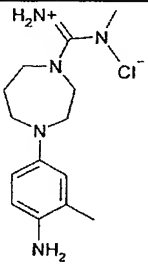
25. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 dans lesquels le contre ions Y^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, un acétate, un tartrate ou un alkyl(C_1-C_6)sulfate.

26. Dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes choisis parmi les composés suivants

	<p>3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure.</p>		<p>3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure</p>
---	--	--	---

	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- 1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- (2-hydroxy-éthyl)-diméthyl- ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl(éthyl-2--méthyl- 3H-imidazol-1-ium chlorure) -ammonium; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1- méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
	4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépane-1- carboxamidine		4-(4-Amino-phényl)-N,N- diméthyl-[1,4]diazépane-1- carboxamidine
	{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl-(3-triméthylsilanyl- propyl)-ammonium ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1- (3-triméthylsilanyl-propyl)-3H- imidazol-1-ium ; chlorure

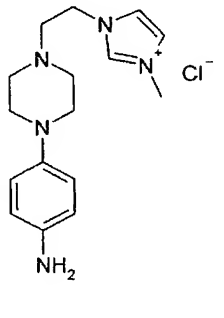
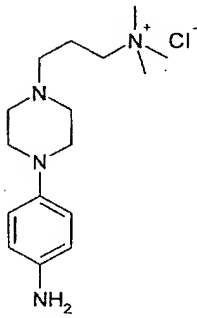
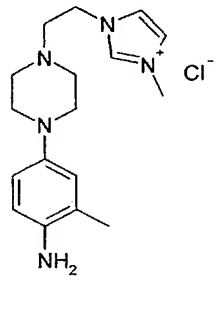
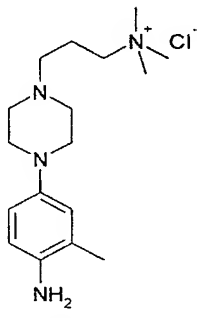
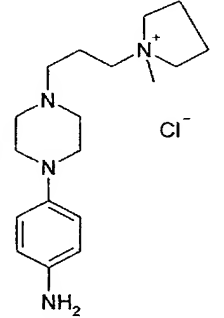
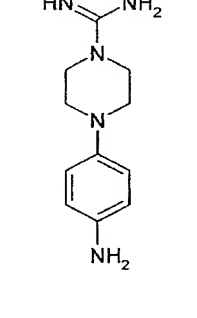
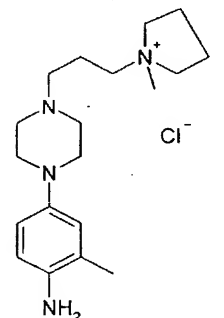
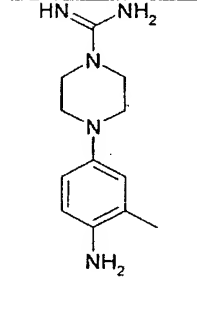
	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}- 1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-(2- hydroxy-éthyl)-diméthyl- ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl(éthyl-2-méthyl- 3H-imidazol-1-ium chlorure) -ammonium; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1- méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure
	4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépane-1- carboxamidine		4-(4-Amino-phényl)-N,N- diméthyl-[1,4]diazépane-1- carboxamidine
	{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}- diméthyl-(3-triméthylsilanyl- propyl)-ammonium ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-phényl)- [1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1- (3-triméthylsilanyl-propyl)-3H- imidazol-1-ium ; chlorure

	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl(éthyl-2--méthyl-3H-imidazol-1-ium chlorure) -ammonium; chlorure		1-{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium ; chlorure
	4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépane-1-carboxamidine		4-(4-Amino-3-méthylphényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazépane-1-carboxamidine

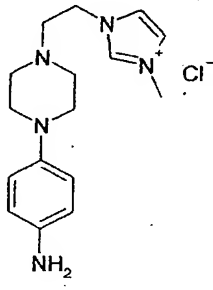
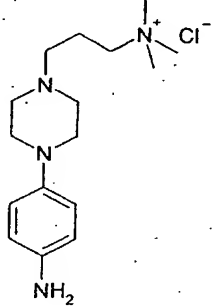
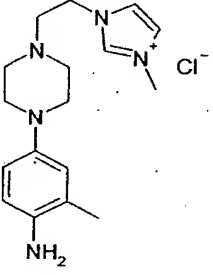
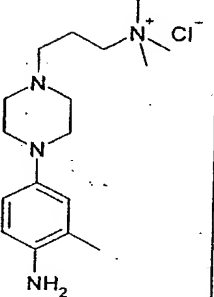
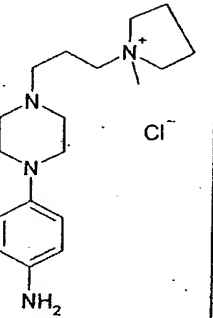
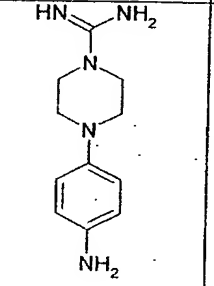
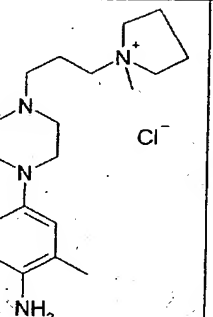
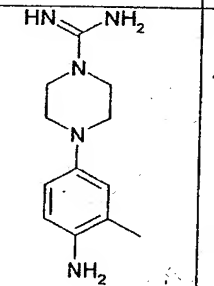
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-um ; chlorure		{2-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl(éthyl-2-méthyl-3H-imidazol-1-ium chlorure) -ammonium; chlorure		1-{3-[4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium ; chlorure
	4-(4-Amino-3-méthylphényl)-[1,4]diazépane-1-carboxamidine		4-(4-Amino-3-méthylphényl)-N,N-diméthyl-[1,4]diazépane-1-carboxamidine

	{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-ium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	Chlorure de 3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;		Chlorure de 3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium;

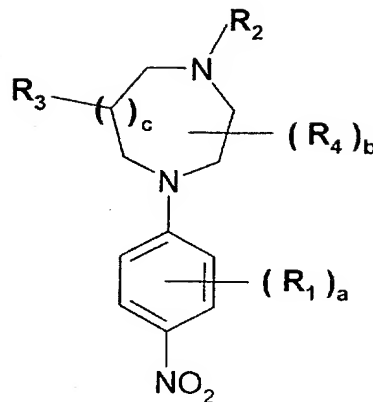
	{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-diméthyl-(3-triméthylsilanyl-propyl)-ammonium ; chlorure		3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-éthyl}-1-(3-triméthylsilanyl-propyl)-3H-imidazol-1-ium ; chlorure
	{3-[4-(4-Amino-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-[1,4]diazépan-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	Chlorure de 3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-2-oxo-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;		Chlorure de 3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-2-hydroxy-propyl}-triméthyl-ammonium;

	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chloride
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-phényl)-piperazine-1-carboxamidine
	1-{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazine-1-carboxamidine

27. Dérivés nitro de formule (I') suivantes

	3-{2-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chloride
	3-{2-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-éthyl}-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium; chlorure		{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-triméthyl-ammonium; chlorure
	1-{3-[4-(4-Amino-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-phényl)-piperazine-1-carboxamidine
	1-{3-[4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazin-1-yl]-propyl}-1-méthyl-pyrrolidinium; chlorure		4-(4-Amino-3-méthyl-phényl)-piperazine-1-carboxamidine

27. Dérivés nitro de formule (I') suivantes



dans laquelle R1, R2, R3, R4, a, b, c sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

28. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé de para-phénylènediamine de formule (I) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

29. Composition selon la revendication 28 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

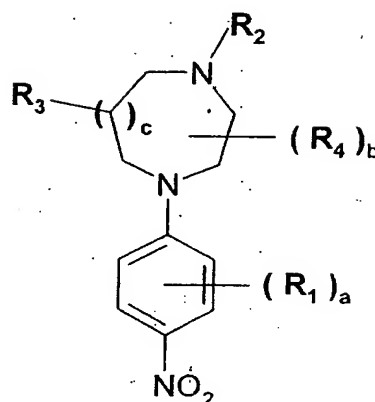
30. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

32. Composition selon la revendication 31 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 32 comprenant un milieu cosmétique approprié à la teinture des fibres kératiniques.

34. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans



dans laquelle R1, R2, R3, R4, a, b, c sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

28. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au moins un dérivé de para-phénylènediamine de formule (I) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

29. Composition selon la revendication 28 comprenant de plus un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphthaléniques, les coupleurs hétérocycliques et leurs sels d'addition

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications ^{28 à 30} ~~précédentes~~ dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

32. Composition selon la revendication 31 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 32 comprenant un milieu cosmétique approprié à la teinture des fibres kératiniques.

34. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans

l'une quelconque des revendications 28 à 33 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

5 **35.** Procédé selon la revendication 34 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

36. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 28 à 35 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

10 **37.** Utilisation de la composition définie aux revendications 28 à 33 pour la teinture de fibres kératiniques.

l'une quelconque des revendications 28 à 33 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

5 **35.** Procédé selon la revendication 34 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

36. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 28 à ³³~~35~~ et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

10 **37.** Utilisation de la composition définie aux revendications 28 à 33 pour la teinture de fibres kératiniques.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA03087/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0303548	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Dérivés de paraphénylènediamine à groupement cyclique diaza substitué par un radical cationique et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SABELLE	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	5, Rue de la Harpe	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GENET	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	9, Rue des Coquelicots	
	Code postal et ville	93600	AULNAY SOUS BOIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEDUC	
Prénoms		Madeleine	
Adresse	Rue	Rés. Les Chèvrefeuilles - Appartement 65 29, Rue des Boulets	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 16 Octobre 2003 Catherine WATTREMEZ			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)